

PCT

WELTOrganisation FÜR GEISTIGES EIGENTUM

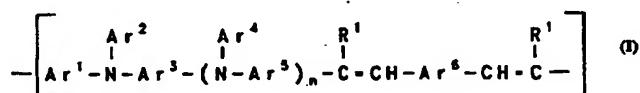
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C09K 11/06, H05B 33/14		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/09394
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. März 1997 (13.03.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03852		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 3. September 1996 (03.09.96)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 195 32 574.5 4. September 1995 (04.09.95) DE 195 35 938.0 27. September 1995 (27.09.95) DE			
(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).			
(72) Erfinder: KREUDER, Willi; Sertoriusring 13, D-55126 Mainz (DE). HÖRHOLD, Hans-Heinrich; Sanddornstrasse 2, D-07747 Jena (DE). ROST, Henning; Schloßgasse 11, D-07743 Jena (DE).			

(54) Title: POLYMERS CONTAINING TRIARYLAMINE UNITS FOR USE AS ELECTROLUMINESCENT MATERIALS

(54) Bezeichnung: POLYMERE MIT TRIARYLAMIN-EINHEITEN ALS ELEKTROLUMINESZENZMATERIALIEN



(57) Abstract

The invention concerns an electroluminescent material including one or more polymers containing structural units of the formula (I) in which the symbols and indices have the following meanings: Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵ and Ar⁶, which may be the same or different, are mononuclear and/or polynuclear aryl and/or heteroaryl groups which may be crosslinked by one or more bridges, and/or condensed, and which may also be substituted, Ar¹, Ar³, Ar⁵ and Ar⁶ being linked to the chain by two bonds and Ar² and Ar⁴ by one bond; R¹ is H, a hydrocarbon group with 1 to 22 carbon atoms which may be substituted, preferably with F, and may also contain hetero atoms, preferably O, or Ar⁷ which, independently of Ar¹ to Ar⁶, has the same meaning as Ar¹ to Ar⁶; n is 0, 1 or 2. The properties of the electroluminescent material proposed include a low electroluminescence onset voltage and high efficiency, even though the polymers are not conjugated systems.

(57) Zusammenfassung

Ein Elektrolumineszenzmaterial, enthaltend ein oder mehrere Polymere, die Struktureinheiten der Formel (I) enthalten, wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben: Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵, Ar⁶ sind gleich oder verschieden ein- und/oder mehrkernige, gegebenenfalls über eine oder mehrere Brücken verknüpfte, und/oder kondensierte Aryl- und/oder Heteroarylgruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können, wobei von Ar¹, Ar³, Ar⁵ und Ar⁶ je zwei und von Ar² und Ar⁴ je eine Bindung ausgehen; R¹ ist H, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls substituiert sein kann, vorzugsweise mit F, und auch Heteroatome, vorzugsweise O, enthalten kann oder Ar⁷, wobei Ar⁷ unabhängig von Ar¹⁻⁶ die gleichen Bedeutungen wie Ar¹⁻⁶ hat; n ist 0, 1 oder 2. Das erfindungsgemäße Elektrolumineszenzmaterial zeichnet sich unter anderem durch eine niedrige Einsatzspannung der Elektrolumineszenz und eine hohe Effizienz aus, obwohl es sich um nicht konjugierte Polymere handelt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Polymere mit Triarylamin-Einheiten als Elektrolumineszenzmaterialien

Es besteht ein hoher industrieller Bedarf an großflächigen Festkörper-Lichtquellen für eine Reihe von Anwendungen, überwiegend im Bereich von Anzeigeelementen, der Bildschirmtechnologie und der Beleuchtungstechnik. Die an diese Lichtquellen gestellten Anforderungen können zur Zeit von keiner der bestehenden Technologien völlig befriedigend gelöst werden.

Als Alternative zu herkömmlichen Anzeige- und Beleuchtungselementen, wie Glühlampen, Gasentladungslampen und nicht selbstleuchtenden Flüssigkristallanzeigeelementen, sind bereits seit einiger Zeit Elektrolumineszenz(EL)materialien und -vorrichtungen, wie lichtemittierende Dioden (LED), in Gebrauch.

In der DE-A 25 45 784 (entspricht US-A 3,995,299) ist eine Elektrolumineszenzvorrichtung mit einer Strahlungsquelle beschrieben, die aus einer Schicht eines amorphen oder überwiegend amorphen Polymermaterials mit merklicher elektrischer Ladungsbeweglichkeit und niedrigem Ionisationspotential, einem starken Elektronendonator, einem starken Elektronenakzeptor und vorzugsweise zumindest einem lumineszierenden Additiv besteht, wobei elektrische Anschlüsse vorgesehen sind, durch die ein elektrischer Strom durch die Dicke der Schicht zur Anregung von Strahlung daraus geleitet werden kann.

Als Polymermaterialien sind konjugierte Polymere, wie Poly(p-phenylenvinylen) (siehe z.B. WO-A 90/13148), wie auch nicht konjugierte Polymere eingesetzt worden (siehe z.B. I. Sokolik et al., J. Appl. Phys. 1993, 74, 3584), wobei konjugierte Materialien im allgemeinen den Vorteil einer höheren

Ladungsträgerbeweglichkeit und damit besserer Effizienzen und niedrigerer Einsatzspannungen haben.

Neben Vorrichtungen auf Basis von Polymeren sind seit längerem auch niedermolekulare organische Elektroluminesenzvorrichtungen bekannt. Saito et al. (Appl. Phys. Lett. 1990, 56, 799) beschreiben solche Vorrichtungen mit Triarylaminstilbenen als lichtemittierenden Schichten.

Obwohl mit diesen Materialien gute Ergebnisse erzielt wurden, ist das Eigenschaftsprofil dieser Verbindungen noch durchaus verbessерungsfähig.

Da zudem die Entwicklung von Elektroluminesenzmaterialien, insbesondere auf Grundlage von Polymeren, noch in keiner Weise als abgeschlossen betrachtet werden kann, sind die Hersteller von Beleuchtungs- und Anzeigevorrichtungen an den unterschiedlichsten Elektroluminesenzmaterialien für solche Vorrichtungen interessiert.

Dies liegt unter anderem auch daran, daß erst das Zusammenwirken der Elektroluminesenzmaterialien mit den weiteren Bauteilen der Vorrichtungen Rückschlüsse auf die Qualität auch des Elektroluminesenzmaterials zuläßt.

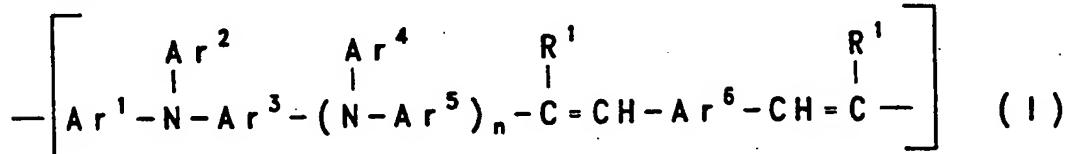
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, neue Elektroluminesenzmaterialien bereitzustellen, die bei Verwendung in Beleuchtungs- oder Anzeigevorrichtungen geeignet sind, das Eigenschaftsprofil dieser Vorrichtungen zu verbessern.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich bestimmte Polymere mit Triarylamin-Einheiten in besonderer Weise als Elektroluminesenzmaterialien eignen.

Solche Verbindungen sind teilweise als photosensitive Komponenten für

elektrophotographische Verfahren und als Sensibilisatoren für elektrisch photosensitive Farbstoffe (US-A 4,323,203) bekannt, eine Eignung als Elektrolumineszenzmaterial lässt sich daraus jedoch nicht ableiten.

Ein Gegenstand der Erfindung ist daher ein Elektrolumineszenzmaterial, enthaltend ein oder mehrere Polymere, die Struktureinheiten der Formel (I) enthalten,



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵, Ar⁶ sind gleich oder verschieden ein- und/oder mehrkernige, gegebenenfalls über eine oder mehrere, vorzugsweise eine Brücke verknüpfte, und/oder kondensierte Aryl- und/oder Heteroarylgruppen, vorzugsweise mit 4 bis 400, besonders bevorzugt 4 bis 100, ganz besonders bevorzugt 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls substituiert sein können, wobei von Ar¹, Ar³, Ar⁵ und Ar⁶ je zwei und von Ar² und Ar⁴ je eine Bindung ausgehen;

R¹ ist H, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen der gegebenenfalls substituiert sein kann, vorzugsweise mit F, und auch Heteroatome, vorzugsweise O, enthalten kann oder Ar⁷, wobei Ar⁷ unabhängig von Ar¹⁻⁶ die gleichen Bedeutungen wie Ar¹⁻⁶ hat;

n ist 0, 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1, besonders bevorzugt 0.

Bevorzugt sind Polymere, bestehend aus Struktureinheiten der Formel (I).

Das erfindungsgemäße Elektrolumineszenzmaterial zeichnet sich unter anderem durch eine niedrige Einsatzspannung der Elektrolumineszenz und eine hohe Effizienz aus, obwohl es sich um nicht konjugierte Polymere handelt. Es ist zudem in Mehrschichtaufbauten besonders als eine der Komponenten der

Lochleiterschicht geeignet.

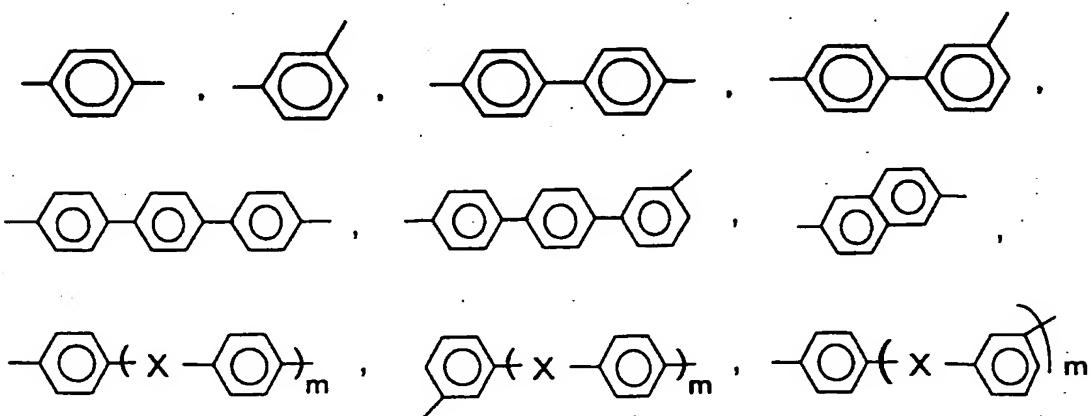
Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht in einer Elektrolumineszenzvorrichtung Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, daß die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht) und/oder daß sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht).

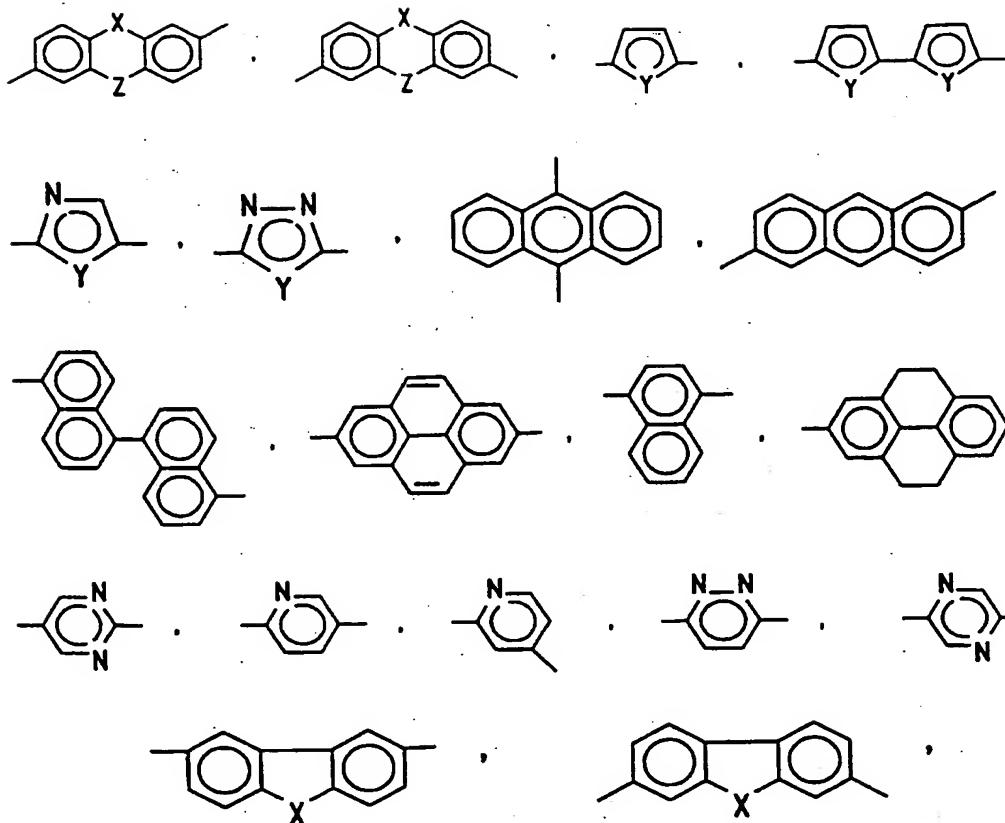
Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines Polymers enthaltend Struktureinheiten der Formel (I) als Elektrolumineszenzmaterial, insbesondere als Lochleiterschicht.

Die erfindungsgemäßen Polymere weisen im allgemeinen 2 bis 1000, vorzugsweise 3 bis 500, besonders bevorzugt 4 bis 300, Struktureinheiten, vorzugsweise der Formel (I), auf.

Bevorzugt sind Polymere, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I), bei denen die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Ar¹, Ar³, Ar⁵, Ar⁶ sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich





m ist 1 bis 20, vorzugsweise 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 1, vorzugsweise ist nur für Ar⁶ m > 1; Ar², Ar⁴ haben, gleich oder verschieden von Ar¹, Ar³, Ar⁵ und Ar⁶, die gleichen Bedeutungen wie Ar¹, Ar³, Ar⁵ und Ar⁶, wobei von den beiden möglichen Bindungsstellen zum Polymer jeweils nur eine realisiert ist;

Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵, Ar⁶ können dabei gleich oder verschieden mit einem oder mehreren Resten R²-R⁷ substituiert sein;

X, Z sind gleich oder verschieden eine Einfachbindung, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CR²R³-, -CR⁴=CR⁵- oder CHR⁶-CHR⁷-;

Y: ist -O-, -S-, oder -NR⁸-;

R¹ ist H, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Ar⁷, wobei Ar⁷ die gleichen Bedeutungen wie Ar¹ bis Ar⁶ haben kann;

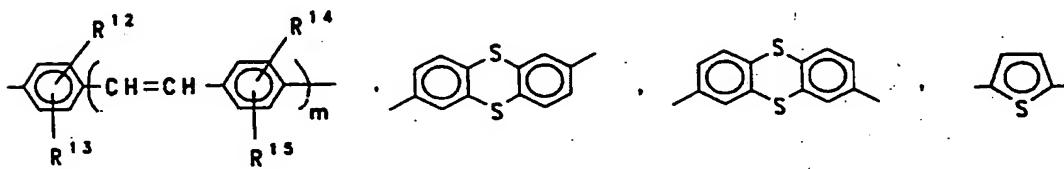
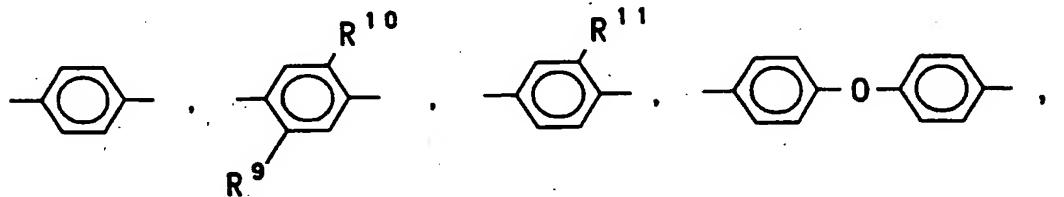
R²-R⁷ sind gleich oder verschieden H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 12, Kohlenstoffatomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-OC- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können, -CF₃, -Ph, -O-Ph, -S-Ph, -SO-Ph, -SO₂-Ph, F, Cl, Br, I oder -CN;

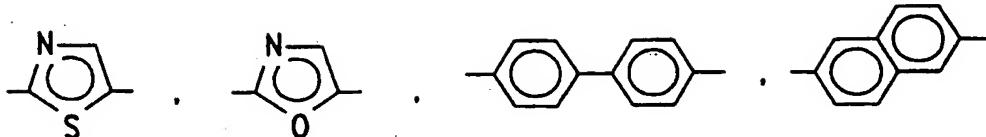
R⁸ hat, gleich oder verschieden von R¹, die gleichen Bedeutungen wie R¹;

n ist 0, 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1, besonders bevorzugt 0.

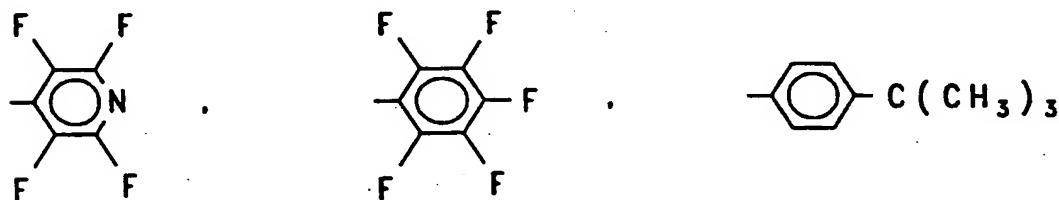
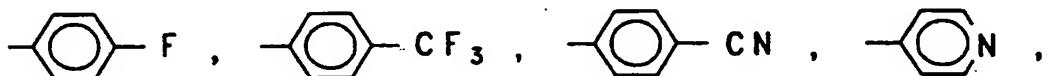
Besonders bevorzugt sind Polymere, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I), bei denen die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Ar¹, Ar³, Ar⁵, Ar⁶ sind gleich oder verschieden





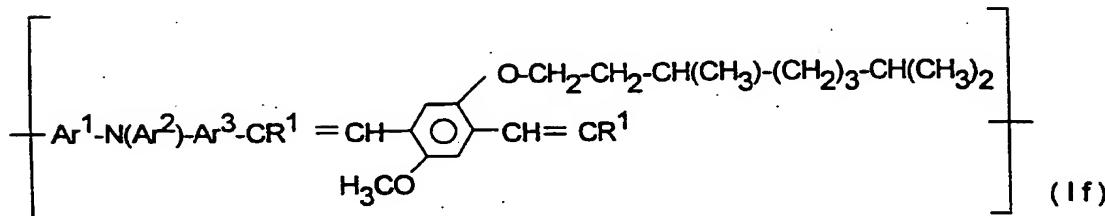
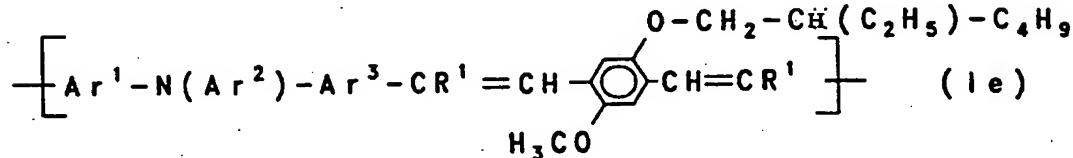
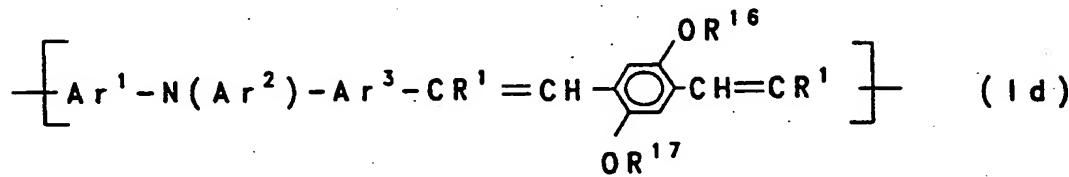
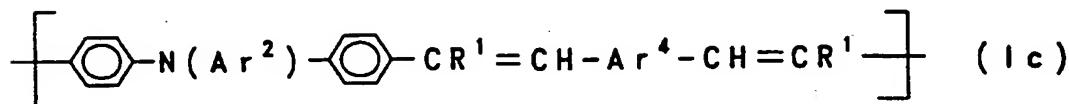
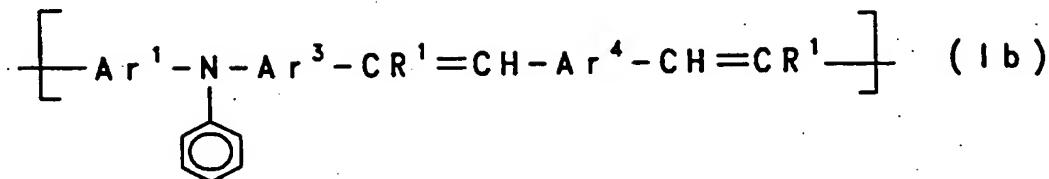
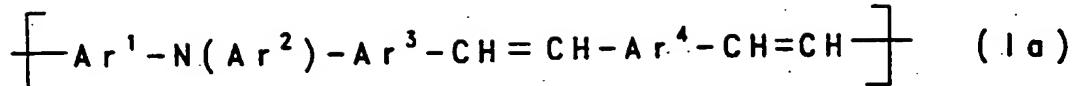
m ist 1 bis 20, vorzugsweise 1, 2 oder 3, besonders bevorzugt 1,
vorzugsweise ist nur für Ar^6 $m > 1$;
 Ar^2 , Ar^4 haben gleich oder verschieden die gleichen Bedeutungen wie Ar^1 , Ar^3 ,
 Ar^5 , Ar^6 , wobei jedoch nur eine der beiden möglichen Bindungsstellen zum
Polymer realisiert ist, oder sind



R^9 - R^{15} sind gleich oder verschieden F, Cl, eine geradkettige oder
verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 12,
Kohlenstoffatomen, R^{12-15} können auch H sein.

Ganz besonders bevorzugt sind Polymere, enthaltend Struktureinheiten der
Formel (I), bei denen Ar^1 und Ar^3 sowie gegebenenfalls Ar^2 und Ar^4 jeweils die
gleiche Bedeutung haben.

Insbesondere bevorzugt sind folgende Gruppen von Polymeren, enthaltend
Struktureinheiten der Formel (I):

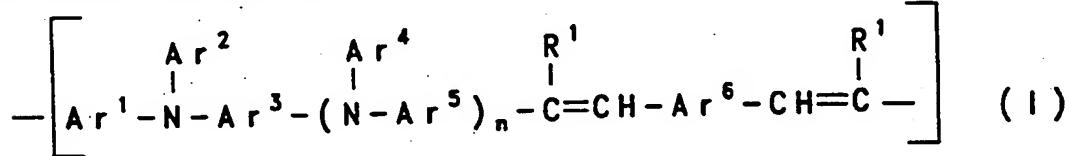


wobei

$\text{R}^{16}, \text{R}^{17}$ unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen
 sind und die übrigen Symbole und Indizes die oben angegebenen
 Bedeutungen haben.

Die Polymere, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I) sind teilweise bekannt und teilweise neu.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch Polymere, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2, \text{Ar}^3, \text{Ar}^4, \text{Ar}^5, \text{Ar}^6$ sind gleich oder verschieden ein- und/oder mehrkernige, gegebenenfalls über eine oder mehrere, vorzugsweise eine Brücke verknüpfte, und/oder kondensierte Aryl- und/oder Heteroarylgruppen, vorzugsweise mit 4 bis 400, besonders bevorzugt 4 bis 100, ganz besonders bevorzugt 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls substituiert sein können, wobei von $\text{Ar}^1, \text{Ar}^3, \text{Ar}^5$ und Ar^6 je zwei und von Ar^2 und Ar^4 je eine Bindung ausgehen;

R^1 ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen der gegebenenfalls substituiert sein kann, vorzugsweise mit F, und auch Heteroatome, vorzugsweise O, enthalten kann oder Ar^7 , wobei Ar^7 unabhängig von Ar^{1-6} die gleichen Bedeutungen wie Ar^{1-6} hat;

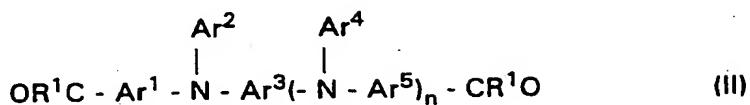
n ist 0, 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1, besonders bevorzugt 0.

Bevorzugte Bereiche von neuen Polymeren, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I), sind analog denen der oben angegebenen Elektrolumineszenzmaterialien.

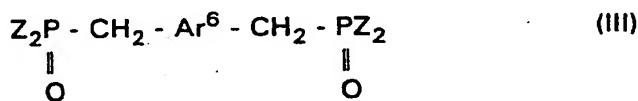
Bevorzugt sind Polymere, die aus Struktureinheiten der Formel (I) bestehen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß verwendeten

Polymere erfolgt zweckmäßigerweise durch Kondensation von Bis-aldehyden bzw. Bisketonen der Formel (II),



wobei Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 und R^1 die in der Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, mit phosphororganischen Verbindungen der Formel (III)



wobei Ar^6 die in der Formel (I) angegebenen Bedeutungen besitzt und Z für $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ -Alkoxy, vorzugsweise Ethoxy, oder Arylreste, vorzugsweise Phenyl, steht.

Die Kondensation erfolgt durch Einwirkung eines basischen Kondensationsmittels, vorzugsweise von Kalium-tert.-butylat oder Natriumhydrid.

Die Polykondensation wird zweckmäßigerweise so vorgenommen, daß man das äquimolare Gemisch der Ausgangskomponenten (II) und (III) in einem Lösungsmittel vorlegt und unter Inertgasatmosphäre und Rühren vorzugsweise mindestens molare Mengen Kondensationsmittel in Lösung oder Suspension einträgt.

Nach einer anderen Arbeitsvariante kann das Kondensationsmittel auch allein oder mit dem Bisketon in einem Lösungsmittel vorgelegt und die Bisphosphorkomponente zugegeben werden. Als Lösungsmittel werden vorzugsweise Benzol, Toluol, Xylol oder Dimethylformamid verwendet, die

Reaktionstemperatur beträgt vorzugsweise 60 bis 120°C und die Reaktionszeit 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,1 bis 5, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Stunde. Die Umsetzungen erfolgen nahezu quantitativ.

Durch Zusatz von Wasser, gegebenenfalls einer Säure, wie Essigsäure, und Abtrennung der organischen Reaktionsphasen kann die Aufarbeitung erfolgen. Die erhaltenen Kondensationsprodukte können zur Reinigung extrahiert, z.B. mit Alkoholen oder Essigsäure, oder aus Lösung in einem Lösungsmittel mittels eines Nichtlösungsmittels gefällt werden.

Allgemein ist dieses Herstellungsverfahren beispielsweise in DD 84 272, Hörhold, H.-H., Z. Chem. 1972, 12, 41-52; Hörhold, H.-H., Bergmann, R., Gottschaldt, J., Drefahl, G., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 81, 239-251; Hörhold, H.-H., Bergmann, R., Advances in the Chemistry of Thermally Stable Polymers, Warszawa, Polish Scientific Publishers 29-48 (1977); Hörhold, H.-H., Helbig, M., Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1987, 12, 229-258 und Hörhold, H.-H., Helbig, M., Raabe, D., Opfermann, J., Scherf, U., Stockmann, R., Weiß, D., Z. Chem. 1987, 27, 126 beschrieben.

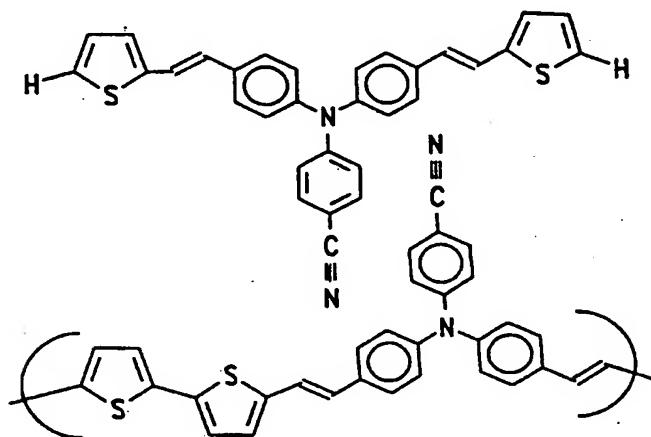
Werden bei der Horner-Reaktion Bisketone ($R^1 \neq H$) eingesetzt, so entstehen E/Z-Isomere. Eine zusätzliche Art von Isomeren können sowohl bei Bisketonen ($R^1 \neq H$) als auch bei Bisaldehyden ($R^1 = H$) auftreten, nämlich aus der möglichen Stellung der beiden Doppelbindungen zueinander (trans-trans-anti, trans-trans-syn, cis-trans-anti, cis-trans-syn, cis-cis-anti, cis-cis-syn); sie alle werden von der Erfindung umfaßt.

Durch den Einsatz unterschiedlicher Bisaldehyde bzw. Bisketone und/oder Bisphosphonate werden in einfacher Weise Copolymeren erhalten, die unterschiedliche Struktureinheiten der Formel (I) aufweisen. In solchen Copolymeren können die Reste R^1 in der Formel (I) gegebenenfalls auch unterschiedliche Bedeutungen haben. Weiterhin ist durch verzögerte Zugabe von

mindestens einem der Comonomere die Möglichkeit gegeben, Blockcopolymere herzustellen.

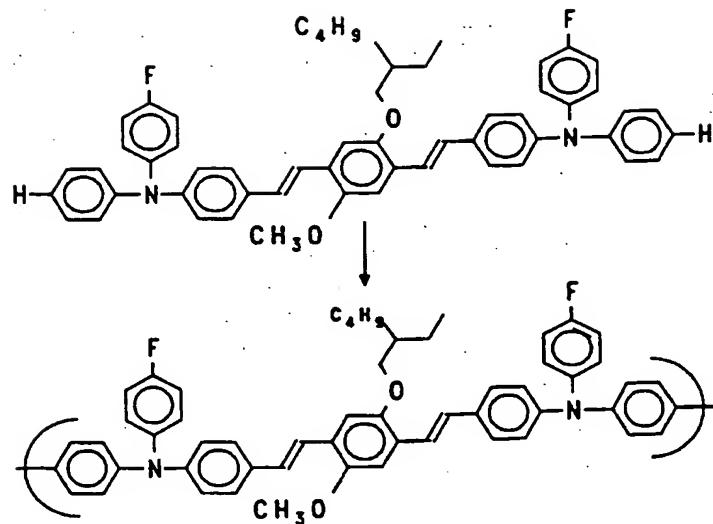
Kleinere Gruppen von Polymeren der Formel (I), bei denen Ar^1 die Bedeutung $\text{Ar}^8\text{-Ar}^8$ hat, wobei Ar^8 für einen elektronenreichen Aromaten, vorzugsweise Thiophen-2,5-ylen, das gegebenenfalls auch substituiert sein kann, steht, können alternativ auch oxidativ, z.B. mit FeCl_3 (siehe u.a. P. Kovacic, N. B. Jones, *Chem. Ber.* 1987, 87, 357 bis 379; M. Weda, T. Abe, H. Awano, *Macromolecules* 1992, 25, 5125), oder elektrochemisch (siehe z.B. N. Saito, T. Kanbara, T. Sato, T. Yamamoto, *Polym. Bull.* 1993, 30, 285) polymerisiert werden:

Polymerisation durch Oxidation



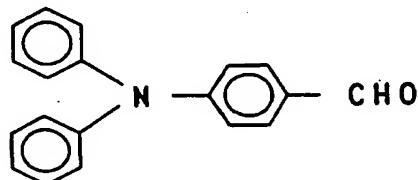
Ebenso ist es möglich, aromatische Verbindungen unter den Bedingungen der Scholl-Reaktion oxidativ zu kuppeln:

13

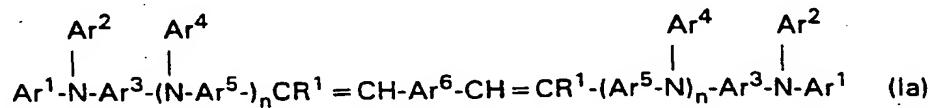


(siehe z.B. J. March, Advanced Organic Chemistry, 3. Aufl. S. 484 f., McGraw Hill und die dort zitierte Literatur).

Es kann zweckmäßig sein, zur Molmassenregulierung bei der Polymerisation monofunktionelle Aldehyde oder Ketone zur Bildung definierter Endgruppen zuzusetzen, beispielsweise den kommerziell erhältlichen (Fa. H.W. Sands, Jupiter, Fl., USA) 4-(N,N-Diphenylamino)benzaldehyd:



Werden zwei Mol eines monofunktionellen Aldehyds oder Ketons, wie 4-(N,N-Diphenylamino)benzaldehyd, mit einem Mol einer phosphororganischen Verbindung der Formel (III) eingesetzt, erhält man Sesquimere der Formel (Ia),



wobei die Symbole und Indizes die gleichen Bedeutungen und Bevorzugungen wie in der Formel (I) haben.

Solche Verbindungen eignen sich, insbesondere in Mischung mit den erfindungsgemäßen Polymeren, ebenfalls als Elektrolumineszenzmaterialien.

Bei der Polymerisation von Ausgangsverbindungen mit meta-substituierten Strukturelementen können sich makrocyclische Verbindungen bilden. Die erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß verwendeten Polymere können daher auch in Mischung mit diesen makrocyclischen Verbindungen vorliegen, was den Einsatz als Elektrolumineszenzmaterial nicht stört.

Die Herstellung der Ausgangsverbindungen (II) und (III) erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, beschrieben werden.

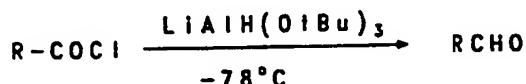
Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch gemacht werden.

Die als Kondensationskomponenten benötigten Bis(diphenylphosphanoxide) bzw. Bis(phosphonsäureester) sind beispielsweise unter Anwendung der Michaelis-Arbusov-Reaktion aus den entsprechenden Bis(halogenmethyl)-Verbindungen mit Diphenylphosphinigsäureethylester $(C_6H_5)_2P-O-C_2H_5$ oder mit Triethylphosphit leicht zugänglich.

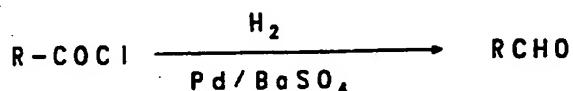
Die Synthese von Bisaldehyden der Formel (II) kann nach verschiedenen, dem Fachmann geläufigen Reaktionstypen erfolgen.

So können Aldehyde beispielsweise aus Bis-carbonsäurederivaten durch

kontrollierte Reduktion mit Reduktionsmitteln wie Lithium-tris-alkoxyalanaten oder H₂/Pd ("Rosenmund-Reduktion") erhalten werden:

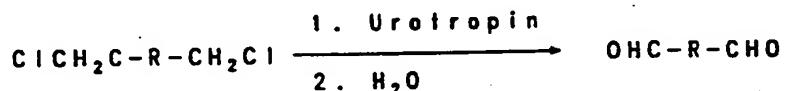


(siehe z.B. Fuson in Patai, "The Chemistry of the Carbonyl Group", Vol. 1, S. 211-232, Interscience, New York 1966)



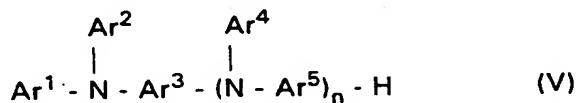
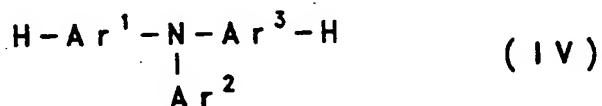
(siehe z.B. Tylander, "Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals, S. 398-404, Academic Press, New York 1967).

Aus Bischlormethyl-Vorstufen lassen sich beispielsweise durch die Sommelet-Reaktion Bisaldehyde erhalten



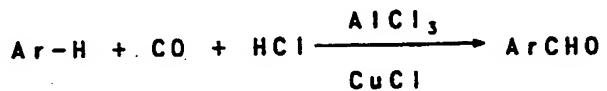
(siehe z.B. Angyal, Organic Reactions 1954, 8, 197)

Bevorzugt werden jedoch die zugrundeliegende Amine (IV) und (V)



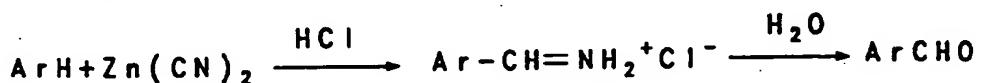
einer elektrophilen aromatischen Substitution unterworfen.

Dafür sind zahlreiche Methoden bekannt, beispielsweise die Gattermann-Koch-Reaktion:



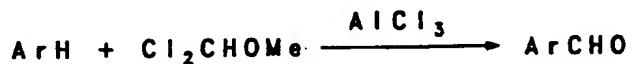
(siehe z.B. Crounse, Organic Reactions 1949, 5, 290-300);

die Gattermann Reaktion:



(siehe z.B. Truce, Organ. Reactions 1957, 9, 37-72);

oder die Reaktion von Aromaten mit Dichlormethylmethylether:



(siehe z.B. Rieche et al., Chem. Ber. 1960, 93, 88 oder Lewin et al., Org. Prep. Proced. Int. 1978, 10, 201).

Bevorzugt ist jedoch die Vilsmeier Reaktion (auch mit DMF):



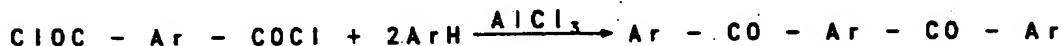
(siehe z.B. Jutz in Advances in Organic Chemistry, Vol. 9, Teil 1 S. 225-342, Böhme, Viche Eds. Interscience, New York 1976, oder Jackson, J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 533).

Falls R¹ in der Formel (I) nicht Wasserstoff ist, werden Bisketone als

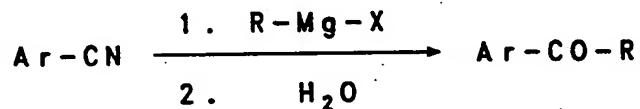
Ausgangsstoffe verwendet.

Diese können beispielsweise durch die oben beschriebene Vilsmeier-Reaktion hergestellt werden, wenn das eingesetzte Amid kein Formamid ist.

Weiterhin können Bisketone durch die Friedel-Crafts-Acylierung hergestellt werden:



(siehe beispielsweise Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, vol. 2, 979-1047, Interscience, New York 1963-65);
oder durch eine Grignard-Reaktion mit Cyanoarylen:



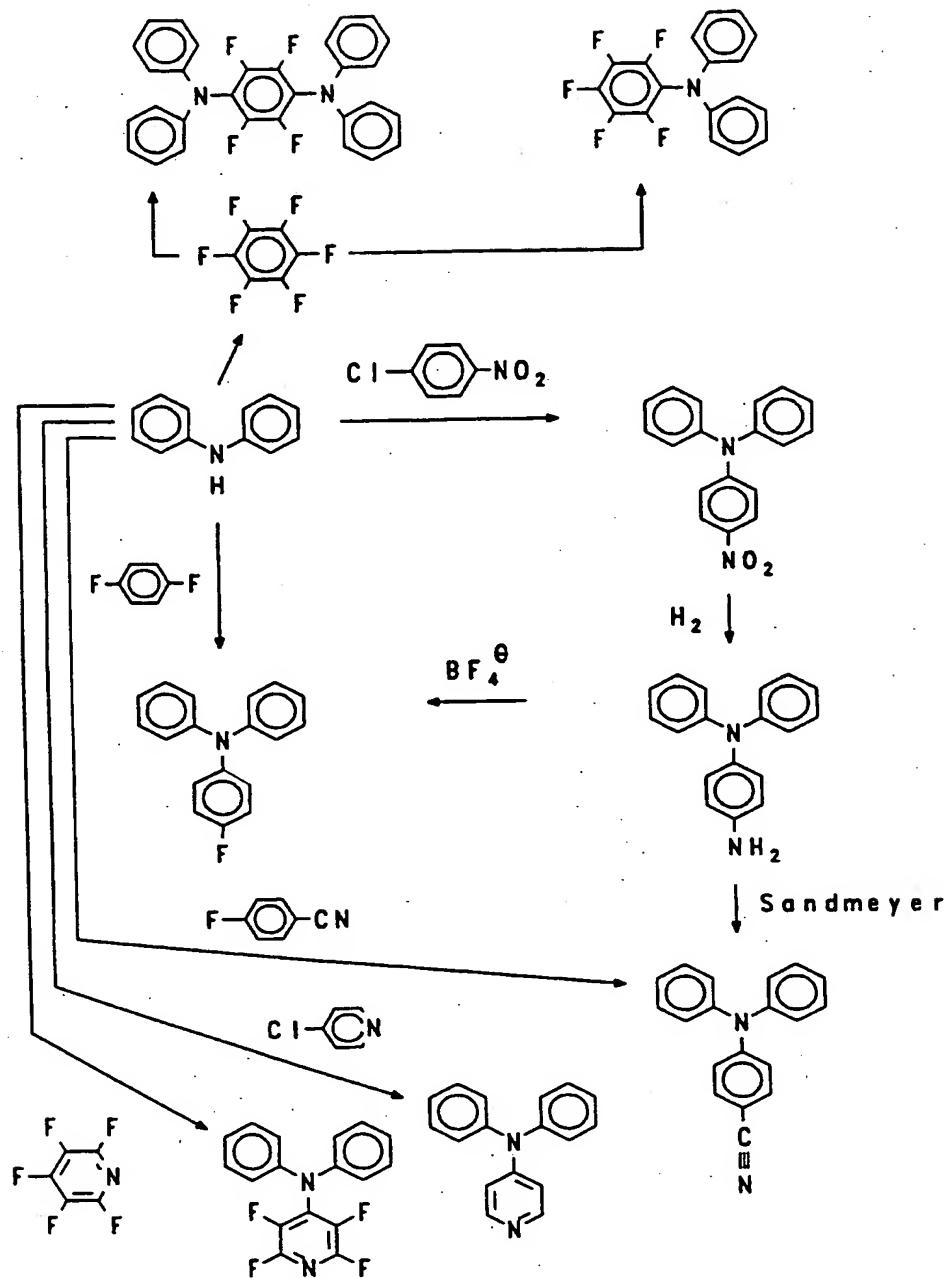
(siehe z.B. Kharasch u. Rainmuth, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, S. 767-845, Prentice Hall, Englewood Cliffs N.J. 1954). Ausgangsverbindungen für Bisaldehyde und Bisketone sind die tertiären, aromatischen Amine (IV) und (V). Sie lassen sich nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Reaktionen herstellen.

Eine Übersicht über technische Herstellungsverfahren von tertiären und sekundären aromatischen Aminen findet sich beispielsweise in Mc Ketta, Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Bd. 3, S. 134-196, Decker, New York.

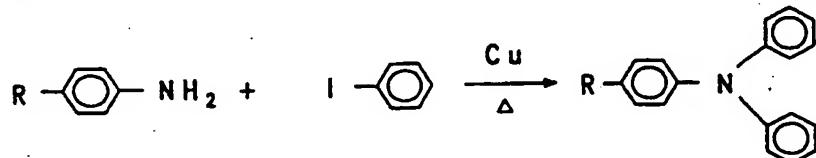
Ausgehend von sekundären aromatischen Aminen können tertiäre aromatische

Amine beispielsweise auch nach den in Schema 1 angegebenen Verfahren hergestellt werden.

Formelschema 1

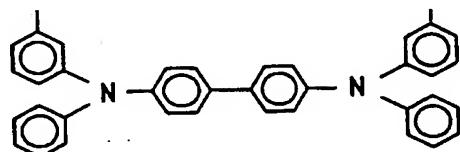


Werden alkylsubstituierte Aminoaromaten mit Iodaromaten unter Kupferkatalyse umgesetzt, können beispielsweise N-(Alkylaryl)-diarylamine erhalten werden:



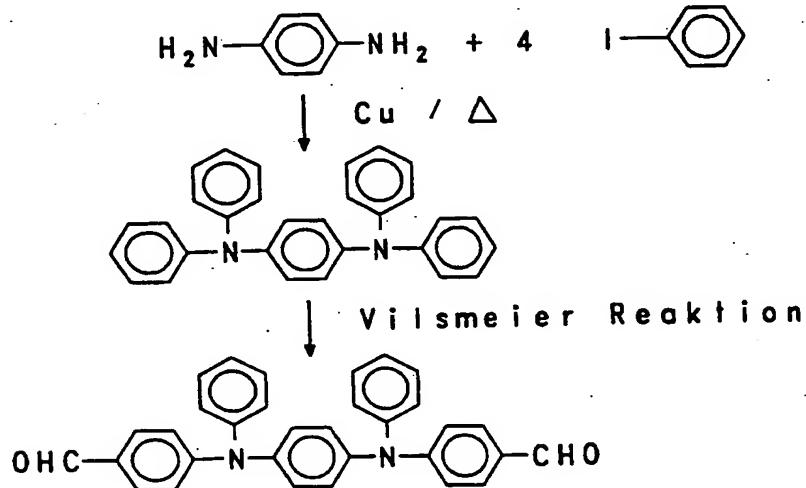
R: Alkyl, vorzugsweise C₁-C₂₂, besonders bevorzugt t-Butyl oder Neopentyl.

Als Ausgangsmaterial für Verbindungen, in denen Ar³ eine Biphenylgruppe ist, kann beispielsweise das kommerziell erhältliche (Fa. H. W. Sands, Jupiter, Fl., USA) N,N'-Diphenyl-N,N'-di-m-tolylbenzidin dienen.



Ausgangsverbindungen für Polymere der Formel (I), bei denen n gleich 1 ist, können beispielsweise nach dem folgenden Schema 2 hergestellt werden:

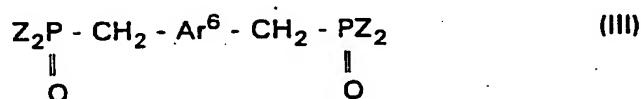
Schema 2



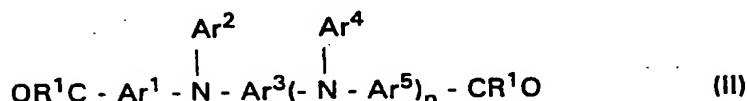
Um als Elektrolumineszenzmaterialien Verwendung zu finden, werden die Polymere, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I), im allgemeinen nach bekannten, dem Fachmann geläufigen Methoden, wie Eintauchen (Dipping) oder Spincoating, in Form eines Films auf ein Substrat aufgebracht.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines Elektrolumineszenzmaterials, dadurch gekennzeichnet, daß man

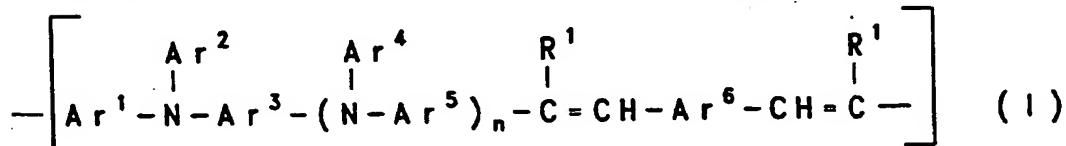
a) eine phosphororganische Verbindung der Formel (III)



mit einem Bisaldehyd oder Bisketon der Formel (II)



unter Einwirkung eines basischen Kondensationsmittels zu einem Polymer, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I), kondensiert,



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2, \text{Ar}^3, \text{Ar}^4, \text{Ar}^5, \text{Ar}^6$ sind gleich oder verschieden ein- und/oder mehrkernige, gegebenenfalls über eine oder mehrere, vorzugsweise eine Brücke verknüpfte, und/oder kondensierte Aryl- und/oder Heteroarylgruppen, vorzugsweise mit 4 bis 400, besonders bevorzugt 4

bis 100, ganz besonders bevorzugt 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls substituiert sein können, wobei von Ar¹, Ar³, Ar⁵ und Ar⁶ je zwei und von Ar² und Ar⁴ je eine Bindung ausgehen;

R¹ ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen der gegebenenfalls substituiert sein kann, vorzugsweise mit F, und auch Heteroatome, vorzugsweise O, enthalten kann oder Ar⁷, wobei Ar⁷ unabhängig von Ar¹⁻⁶ die gleichen Bedeutungen wie Ar¹⁻⁶ hat;

n ist 0, 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1, besonders bevorzugt 0.

und

b) das so erhaltene Polymer, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I), in Form eines Films auf ein Substrat, das gegebenenfalls auch weitere Schichten enthält, aufbringt.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine Elektroluminesenzvorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Transportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

Der allgemeine Aufbau solcher Elektroluminesenzvorrichtungen ist beispielsweise in US 4,539,507 und US 5,151,629 beschrieben. Polymere enthaltende Elektroluminesenzvorrichtungen sind beispielsweise in WO-A 90/13148 oder EP-A 0 443 861 beschrieben.

Sie enthalten üblicherweise eine elektrolumineszierende Schicht zwischen einer Kathode und einer Anode, wobei mindestens eine der Elektroden transparent ist. Zusätzlich können zwischen der elektrolumineszierenden Schicht und der Kathode eine oder mehrere Elektroneninjektions- und/oder Elektronentransportschichten eingebracht sein und/oder zwischen der

elektrolumineszierenden Schicht und der Anode eine oder mehrere Lochinjektions- und/oder Lochtransportschichten eingebracht sein. Als Kathode können vorzugsweise Metalle oder metallische Legierungen, z.B. Ca, Mg, Al, In, Mg/Ag dienen. Als Anode können Metalle, z.B. Au, oder andere metallisch leitende Stoffe, z.B. ITO (Indiumoxid/Zinnoxid) auf einem transparentem Substrat, z.B. aus Glas oder einem transparenten Polymer, dienen.

Im Betrieb wird die Kathode auf negatives Potential gegenüber der Anode gesetzt. Dabei werden Elektronen von der Kathode in die Elektroneninjektionsschicht-/Elektronentransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert. Gleichzeitig werden Löcher von der Anode in die Lochinjektionsschicht/Lochtransportschicht bzw. direkt in die lichtemittierende Schicht injiziert.

Die injizierten Ladungsträger bewegen sich unter dem Einfluß der angelegten Spannung durch die aktiven Schichten aufeinander zu. Dies führt an der Grenzfläche zwischen Ladungstransportschicht und lichtemittierender Schicht bzw. innerhalb der lichtemittierenden Schicht zu Elektronen/Loch-Paaren, die unter Aussendung von Licht rekombinieren.

Die Farbe des emittierten Lichtes kann durch die als lichtemittierende Schicht verwendeten Materialien variiert werden.

Elektrolumineszenzvorrichtungen finden Anwendung z.B. als selbstleuchtende Anzeigeelemente, wie Kontrolllampen, alphanumerische Displays, Hinweisschilder, und in optoelektronischen Kopplern.

Auf die deutschen Patentanmeldungen 195 32 574.5 und 195 35 938.0, deren Priorität die vorliegende Anmeldung beansprucht, sowie auf die Zusammenfassung der vorliegenden Anmeldung wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen; sie gelten durch Zitat als Bestandteil dieser Anmeldung.

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch beschränken zu wollen.

Es bedeuten

Tg: Glasübergangstemperatur, gemessen mittels Differential-Scanning-Calorimetry (DSC)

M_n : Zahlenmittel des Molekulargewichts

VPO: Vapor Pressure Osmometry (siehe z.B. Cherdron, Kern, Braun, Praktikum der Makromolekularen Chemie)

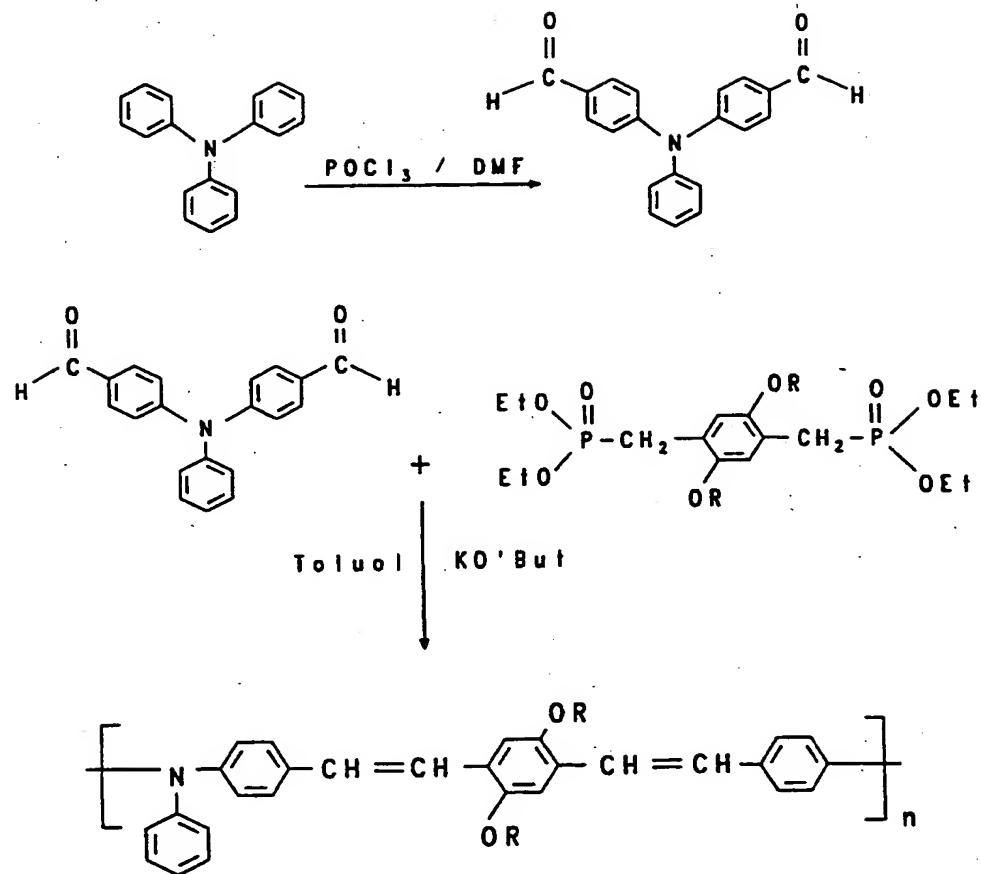
GPC: Gelpermeationschromatographie, Standard Polystyrol

MS: Massenspektrometrie

UV/VIS: UV/VIS-Spektroskopie

Beispiele

Syntheseweg:



Beispiel 1

4,4'-Diformyl-triphenylamin

Triphenylamin [245,35]	= 5 g	(0,020 mol)
Phosphorylchlorid [153,33]	= 13,74 g	(0,089 mol)
Dimethylformamid [73,10]	= 6,54 g	(0,089 mol)

Phosphorylchlorid und DMF werden unter Feuchtigkeitsausschluß und Eiskühlung vermischt und nach zwanzig Minuten portionsweise mit dem Triphenylamin versetzt. Man röhrt dann acht Stunden bei 80°C, gießt auf 300 g gestoßenes Eis, läßt auf Raumtemperatur kommen und extrahiert mit Chloroform. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels nimmt man das dunkelgrüne Öl in Toluol auf und filtriert über eine mit neutralem Aluminiumoxid beschickte Glasfilterfritte. Die klare, gelbe Lösung wird zur Trockene eingeengt und aus Petrolether/Toluol umkristallisiert. Man erhält gelbe Kristalle in 71 %iger Ausbeute. Schmelzpunkt 142°C.

$C_{20}H_{15}NO_2$ (301,31): ber. C: 79,71 H: 5,01 N: 4,64
gef. C: 80,12 H: 5,16 N: 4,58

1H -NMR(CD_2Cl_2) δ = 7,1-7,8 (m, 13 Aromaten), 9,8 (s, 2 CHO)

Beispiel 2

2,5-Dioctyloxy-1,4-bis(bromomethyl)benzol

22 g Hydrochinondioctylether (0,066 mol), 27,8 g Paraformaldehyd (0,927 mol), 34,7 g Natriumbromid (0,337 mol) und 400 ml Eisessig werden in einem 1 l Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter unter Röhren auf 80°C erhitzt und innerhalb einer Stunde tropfenweise mit einer Mischung aus 35 ml konzentrierter Schwefelsäure und 45 ml Eisessig versetzt. Man läßt 5 Stunden bei 80°C röhren und dann auf Raumtemperatur abkühlen. Der

abgeschiedene Feststoff wird abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Das organische Filtrat wird vorsichtig in 500 ml destilliertes Wasser gegossen und mehrmals mit Methylenechlorid extrahiert. Nach Vereinigung des Extrakts mit dem Feststoff wird über CaCl_2 getrocknet und anschließend das Lösungsmittels abdestilliert. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Hexan erhält man weiße, verfilzte Kristalle, Schmelzpunkt 83°C.

Ausbeute: 26,6 g = 77 % d. Theorie

$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{O}_2$	ber. C 55,40	H 7,60	Br 30,72
(520,366)	gef. C 55,56	H 7,69	Br 30,08

Beispiel 3

2,5-Dioctyloxy-1,4-xylylen-bis(diethylphosphonat)

20,81 g 2,5-Dioctoxy-1,4-bis(bromomethyl)benzol (0,04 mol) und 13,29 g Triethylphosphit (0,08 mol) werden in einem 250 ml Zweihalskolben mit Magnetrührer und Destillationsbrücke auf 130°C erhitzt, wobei entstehendes Ethylbromid abdestilliert. Innerhalb 1 Stunde wird auf 190°C erhitzt und noch 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Zur Entfernung restlichen Triethylphosphits wird bei dieser Temperatur noch 30 Minuten Vakuum angelegt. Nach Abkühlen erstarrt der Rückstand zu einer wachsartigen Masse, die aus Petrolether umkristallisiert wird. Man erhält feine, weiße Kristalle, Schmelzpunkt 41°C (Lit. Schmelzpunkt 41°C).

Ausbeute: 20,8 g = 82 % d. Theorie

Beispiel 4

Poly(phenylimino-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-2,5-dioctoxy-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-1,4-phenylen)

2,5-Dioctoxy-p-xylylen-

bis(diethylphosphonat) [634,18] = 4,20 g (0,006 mol)

4,4'-Diformyl-triphenylamin [301,31] = 2,00 g (0,006 mol)

Kalium-tert-butylat [112,21] = 2,00 g (0,017 mol)

Lösungsmittel : Toluol

4,2 g Diphosphonat und 2,0 g Bisaldehyd werden unter Schutzgas in so wenig wie möglich Toluol (ca. 20 ml) in der Siedehitze gelöst und mit 2,0 g Kalium-tert-butylat in fester Form unter Rühren versetzt. Die Reaktionsmischung schäumt vehement auf und wird schlagartig viskos. Nach einigen Minuten dosiert man vorsichtig Toluol (ca. 10 ml) nach, so daß die Mischung rührbar bleibt. Nach zwei Stunden zieht man das Lösungsmittel unter reduziertem Druck ab, nimmt in Chloroform unter Erwärmung auf und fällt in Isopropanol. Nach dem Absaugen extrahiert man fünf Stunden mit Methanol. Das Polymer fällt in gelben, leuchtenden Fasern in 86 %iger Ausbeute an.

UV/VIS-Spektroskopie: λ_{\max} 443 nm ($\lg \epsilon = 4,7$)

zweites Maximum bei 475 nm

0,1 λ_{\max} = 494 nm

DSC: Glaspunkt bei 79°C

Fluoreszenzspektroskopie: λ_{\max} = 494 nm

O-O Übergang bei 480 nm

Elektrochemie: DPP: $E^{OX1} = 0,67$, $VE^{OX2} = 0,74$ V

laut CV sind beide Stufen reversibel

Molekulargewicht: $M_n = 22600$ (VPO) $M_w = 55400$ (GPC)Bandlücke: $E = 2,51$ eV (0,1 λ_{\max} UV) $E = 2,58$ eV (O-O Übergang)

Beispiel 5**Elektrolumineszenz-Vorrichtung**

Eine Lösung des Polymers aus Beispiel 4 in Chlorbenzol (20 mg/ml) wird unter Stickstoff durch Spin-Coating bei 1000 upm auf einen mit ITO (Indium-Zinn-Oxid) beschichteten Glasträger (strukturiert, Streifen 2 mm breit) aufgebracht. Der Glasträger wird über eine Schleuse unter Beibehaltung der Schutzgasatmosphäre in eine Hochvakuum-Bedampfungsanlage überführt. Bei 2×10^{-5} mbar werden quer zu den ITO-Streifen unter Verwendung einer Maske Ca-Streifen (2 mm breit, 230 nm dick) auf die Polymerschicht aufgedampft. Die so erhaltene Vorrichtung, ITO/Polymer/Ca, wird in einen Probenhalter gegeben und die Elektroden über Federkontakte mit einer Stromquelle verbunden, wobei ein ITO-Streifen positiv und ein Ca-Streifen negativ gepolt werden. Beim Anlegen einer genügend hohen Spannung wird an dem entsprechenden Matrixelement eine grüne Elektrolumineszenz beobachtet.

Einsatzspannung: 6,7 V

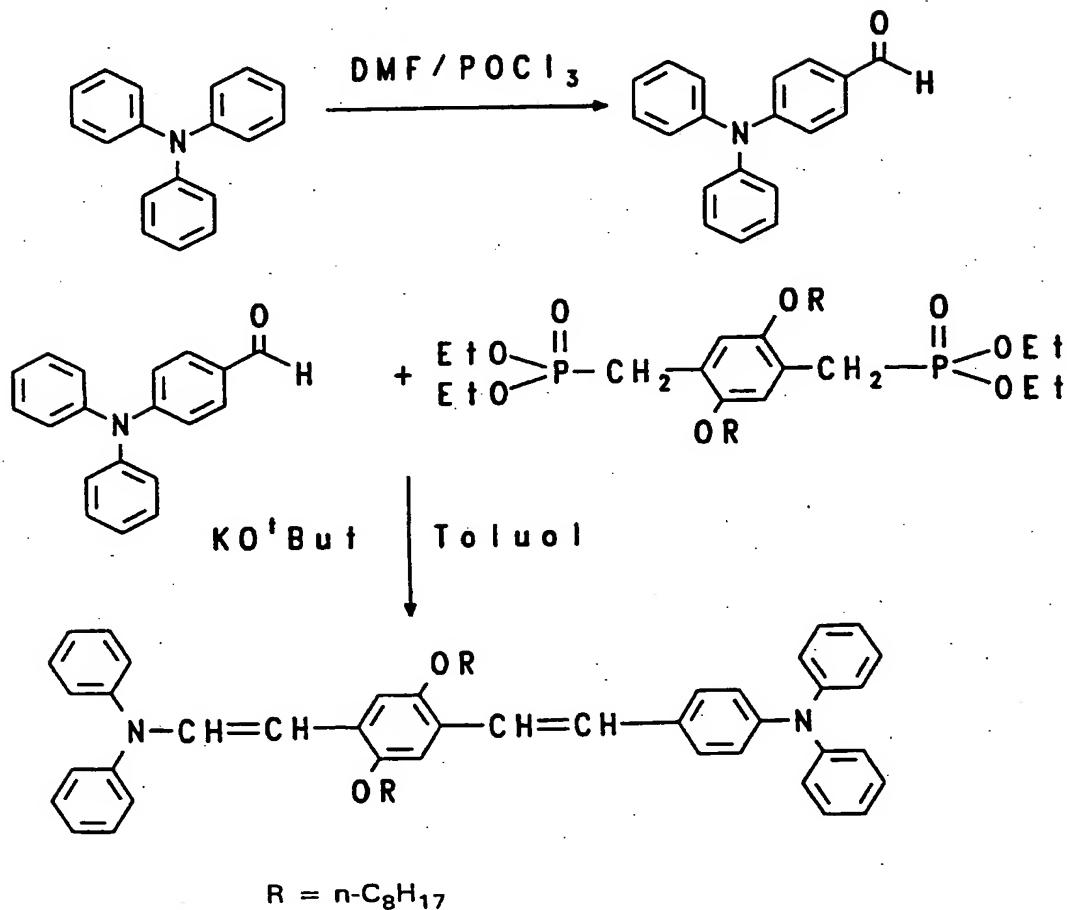
Max. Effizienz: 0,047 % bei 10,0 V und 0,003 A/cm²

Max. Leuchtdichte: 60 Cd/m²

Beispiel 6

2,5-Dioctoxy-1,4-bis(4-diphenylamino-styryl)benzol

Syntheseweg



4-Diphenylaminobenzaldehyd [273,31] = 1,3 g (0,0047 mol)

2,5-Dioctoxy-p-xylylene-bis(diethylphosphonat) [634,18] = 1,5 g (0,0023 mol)

Kalium-tert.-butylat [112,21] = 0,5 g (0,0047 mol)

Lösungsmittel : Toluol

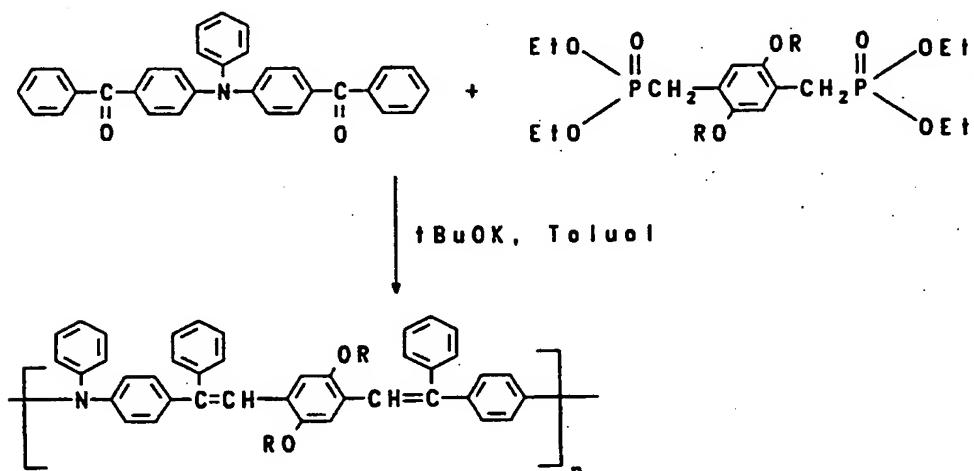
Der Diphenylaminobenzaldehyd und das Bisphosphonat werden unter Schutzgas in 150 ml Toluol vorgelegt. Unter Rühren gibt man das Kalium-tert.-butylat in einer Portion in der Siedehitze zu, wobei die Mischung stark aufschlämt. Man lässt noch zwei Stunden bei 80°C röhren und hydrolysiert dann mit 200 ml einer 10 %igen Essigsäurelösung. Die Mischung wird kräftig durchgerührt und dann in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wird mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt und dann über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Man engt stark ein und reinigt das Rohproduct durch Säulenchromatographie (neutrales Aluminiumoxid, Laufmittel Toluol). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen erhält man leuchtend orange Kristalle in 82 %iger Ausbeute.

analytische Daten: - UV/VIS : $\lambda_{\text{max}} = 423 \text{ nm}$ $\lg \epsilon = 4,8$ $Eg^{\text{OPT}} = 2,60 \text{ eV}$
- F_p (DSC) = 131°C
- Molmasse (MS) = 873 (Molpeak)
- Oxidationspotential $E^{\text{OXI}} = 0,71 \text{ V}$ gegen Ag/AgCl

Beispiel 7

Poly[phenylimino-1,4-phenylen-1-phenyl-1,2-ethenylen-2,5-dioctoxy-1,4-phenylen-2-phenyl-1,2-ethenylen-1,4-phenylen]

Syntheseweg



$R = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$

4,4'-Dibenzoyl-triphenylamin = 0,0047 mol

2,5-Dioctoxy-p-xylylen-bis(diethylphosphonat) = 0,0047 mol
Kalium-tert.-butylat = 0,0178 mol)

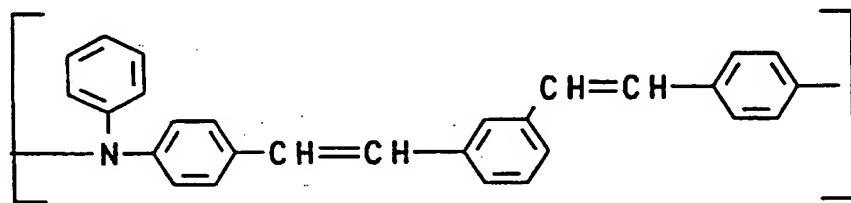
Lösungsmittel : Toluol

4,4'-Dibenzoyl-triphenylamin [Schmp. 143°C, S. Staskun, J. Org. Chem. 1968, 33 (1968) 3031], welches durch direkte Friedel-Crafts-Benzoylierung von Triphenylamin erhalten wurde, wird mit dem Bisphosphonat unter Röhren und Schutzgas in so wenig wie möglich Toluol (ca. 30 ml) in der Siedehitze gelöst und mit Kalium-tert.-butylat in fester Form versetzt. Die Mischung wird nach

kurzer Zeit viskos, wird mit weiterem Toluol (3x10 ml) verdünnt, noch 3 Stunden erhitzt und wie in vorbeschriebenen Beispielen aufgearbeitet.
Gelbes Polymer $M_n > 4000$ (VPO).

Beispiel 8

Poly(phenylimino-1,4-phenylen-1,2-vinylen-1,3-phenylen-1,2-vinylen-1,4-phenylen)



4,4'-Diformyl-triphenylamin

1,3-Phenylen-bis(methmethylenediethylphosphonat)

Kalium-tert.-butylat [112]

1,500 g (5 mmol) des Bisaldehyds gemäß Beispiel 1 werden mit 1,89 g (5 mmol) des Bisphosphonats in 50 ml Toluol unter Inertgas und Erwärmen gelöst. Bei 100°C werden 1,232 g (11 mmol) der Base suspendiert in 10 ml Toluol auf einmal zugegeben. Die Reaktionsmischung schäumt auf und wird viskos. Nach einer Stunde unter Rückflußbedingungen wird die Mischung durch Ausfällen in Methanol wie in Beispiel 4 beschrieben aufgearbeitet.

Ausbeute: 41 %.

UV/VIS :390 nm, $\log \epsilon = 4,5$, $\phi_{PL} = 95\%$, $E^{OxI} = 0,85$ V vs Ag/AgII,
 $Eg^{OPT} = 2,87$ eV

Beispiel 9

Elektrolumineszenz-Vorrichtung

Eine Lösung des Polymers aus Beispiel 8 in Chlorbenzol (20 mg/ml) wird unter Stickstoff durch Spin-Coating bei 1000 upm auf einen mit ITO (Indium-Zinn-Oxid) beschichteten Glasträger (strukturiert, Streifen 2 mm breit) aufgebracht. Der Glasträger wird über eine Schleuse unter Beibehaltung der Schutzgasatmosphäre in eine Hochvakuum-Bedampfungsanlage überführt. Bei 2×10^{-5} mbar werden quer zu den ITO-Streifen unter Verwendung einer Maske Ca-Streifen (2 mm breit, 230 nm dick) auf die Polymerschicht aufgedampft. Die so erhaltene Vorrichtung, ITO/Polymer/Ca, wird in einen Probenhalter gegeben und die Elektroden über Federkontakte mit einer Stromquelle verbunden, wobei ein ITO-Streifen positiv und ein Ca-Streifen negativ gepolt werden. Beim Anlegen einer genügend hohen Spannung wird an dem entsprechenden Matrixelement eine blau-grüne Elektrolumineszenz ($\lambda_{\max} = 437$ nm) beobachtet.

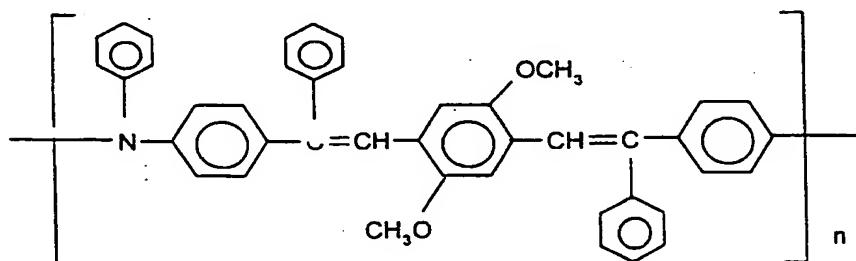
Einsatzspannung: 3,4 V

Max. Effizienz: 0,11 % bei 5,4 V und 3,8 mA aus 3 x 3 mm

Die Schichtdicke des Polymers betrug 95 nm.

Beispiel 10

Poly[(N-phenylimino-1,4-phenylen-1,2-(1-phenyl)-ethenylen-1,4-(2,5-dimethoxy)-phenylen-1,2-(2-phenyl)-ethenylen-1,4-phenylen)]



35

4,4'-Dibenzoyltriphenylamin	= 1,80 g (4 mmol)
2,5-Dimethoxy-p-xylylenbis-(diethylphosphonat)	= 1,74 g (4 mmol)
Kalium-tert.-butylat	= 1,80 g (16 mmol)
Lösungsmittel : Toluol	

4,4'-Dibenzoyltriphenylamin und 2,5-Dimethoxy-p-xylylenbis-(diethylphosphonat) werden in der Wärme in 15 ml Toluol gelöst und unter Argon mit Kalium-tert.-butylat versetzt. Der Ansatz wird 6 1/2 Stunden bei 110°C gerührt, anschließend wird zur Viskositätserniedrigung etwas Toluol zugegeben und nach dem Abkühlen mit 50 ml 10 %iger Essigsäure hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase nochmals mit Toluol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen am Wasserabscheider getrocknet. Die Lösung wird eingeengt und in Hexan gefällt. Das Polymer wird abgesaugt, getrocknet, mit Methanol extrahiert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (gelbes Pulver).

Ausbeute: 1,8 g (78 % d. Th.)

C₄₂H₃₃NO₂[583,67]

T_g: 181°C (DSC)

Mn = 5200 (GPC)

Mw = 11300 (GPC)

analytische Daten: - UV/VIS : $\lambda_{\max} = 408 \text{ nm}$ lg $\epsilon = 4,4$ Eg^{OPT} = 2,60 eV

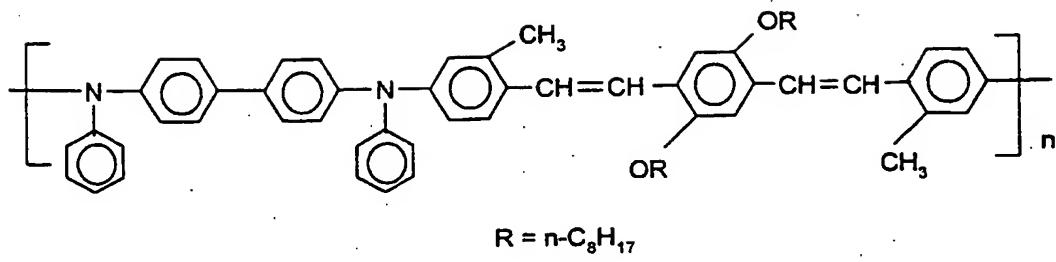
- Fluoreszenz: $\lambda_{\max,\text{em}} = 512 \text{ nm}$ $\phi = 25 \%$

- Oxidationspotential E^{OXI} = 0,80 V vs Ag/AgCl

Beispiel 11

Poly(phenylimino-1,4-phenylen-1,4-phenylen-phenylimino-3-methyl-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-2,5-dioctoxy-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-2-methyl-1,4-phenylen)

36



Unter Rühren und Schutzgas werden 3 g Phosphonat und 2,7 g des Diformylbenzidins in ca. 30 ml Toluol gelöst und auf 110°C erwärmt. Dazu gibt man 1,05 g der Base in einer Portion in fester Form zu, wobei die Mischung stark aufschäumt und viskos wird. Man röhrt noch zwei Stunden in der Siedehitze, gibt dann noch 200 ml Toluol zu und filtriert die heiße Lösung vom schleimigen Bodensatz ab. Das Filtrat wird zur Trockene eingeengt, in Chloroform aufgenommen und in Isopropanol ausgefällt. Man erhält gelb leuchtende Flocken, die abgesaugt und im Vakuum getrocknet werden.
 Ausbeute: 60 %

Molmasse: Mn (VPO) = <25000

Mn (GPC) = 83000

Mw (GPC) = 202000

$C_{64}H_{70}N_2O_2$ (898,60)

analytische Daten: - UV/VIS : $\lambda_{\text{max}} = 426 \text{ nm}$ $\lg \epsilon = 4,8$ $Eg^{\text{OPT}} = 2,56 \text{ eV}$

- Fluoreszenz: $\lambda_{\text{max,em}} = 497 \text{ nm}$ $\phi = 53 \%$

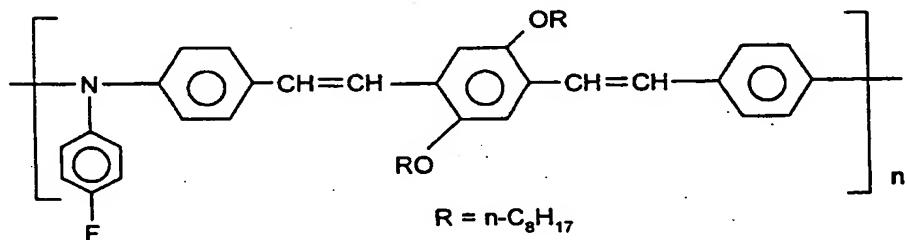
- Oxidationspotential $E^{\text{Oxi}} = 0,68$ und $0,75 \text{ V}$ vs Ag/AgCl

Beispiel 12

Eine Elektrolumineszenzvorrichtung mit dem Polymer aus Beispiel 11 wurde analog Beispiel 5 hergestellt. Einsatzspannung: 2,8 V; max. Effizient: 0,20 % bei 5,2 V und 7 mA wurde eine Lichtstärke von 100 Cd/m² gefunden. Die Vorrichtung zeigte gelbe Elektroluminenz.

Beispiel 13

Poly(4-fluorphenylimino-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-2,5-dioxy-1,4-phenylen-1,2-ethenylen-1,4-phenylen)



a) 4-Fluor-triphenylamin wurde gemäß Leonard, Sutton, J.Am.Chem. Soc. 1948, 70,1564 aus 4-Iodfluorbenzol und Diphenylamin hergestellt.

b) 4-Fluor-4'-4"-diformyl-triphenylamin

4-Fluortriphenylamin = 5,00 g (0,018 mol)

Phosphorylchlorid = 14,55 g (0,094 mol)

Dimethylformamid = 6,94 g (0,094 mol)

Phosphorylchlorid und DMF werden unter Feuchtigkeitsausschluß und Eiskühlung vermischt und nach zwanzig Minuten mit dem Fluortriphenylamin versetzt. Man röhrt dann acht Stunden bei 80°C, gießt auf 300 g gestoßenes Eis, lässt auf Raumtemperatur kommen und extrahiert mit Chloroform. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels nimmt man den schmutzig-braunen Feststoff in Toluol auf und filtriert über eine mit neutralem Aluminiumoxid beschickte Glasfilterfritte. Die klare und gelbe Lösung wird zur Trockene eingeengt und aus Petrolether/Toluol umkristallisiert. Man erhält gelbe Kristalle in 51 %iger Ausbeute. Schmelzpunkt: 204-205°C.

$C_{20}H_{14}NO_2F$ (319,29): ber. C: 75,22 H: 4,41 N: 4,38
gef. C: 74,92 H: 4,53 N: 4,24

1H -NMR(CD_2Cl_2) δ = 9,8 (s, 2 H), 7,81-7,74 (d, 4 H), 7,19-7,11 (m, 8 H)

c) Polymerisation

2,5-Dioctoxy-p-xylylen-	
bis(diethylphosphonat)	= 4,13 g (0,0065 mol)
4-Fluor-4'-4"-diformyl-triphenylamin	= 2,08 g (0,0065 mol)
Kalium-tert.-butylat	= 1,50 g (0,0133 mol)

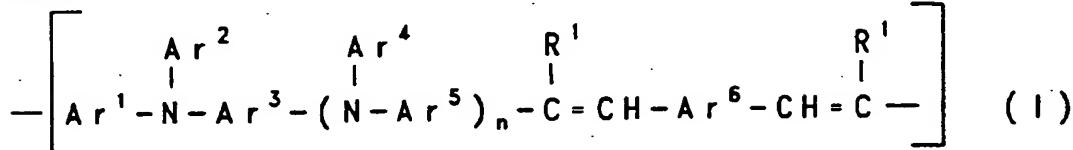
Lösungsmittel : Toluol

Das Diphosphonat und der Dialdehyd werden unter Schutzgas in 30 ml Toluol in der Siedehitze gelöst und mit dem Kalium-tert.-butylat in fester Form versetzt. Die Reaktionsmischung schäumt vehement auf und wird schlagartig viskos. Nach einigen Minuten dosiert man vorsichtig Toluol nach, so daß die Mischung rührbar bleibt. Nach zwei Stunden zieht man das Lösungsmittel unter reduziertem Druck ab, nimmt in Chloroform unter Erwärmung auf und fällt in Isopropanol. Nach dem Absaugen extrahiert man fünf Stunden mit Methanol. Das Polymer fällt in gelben, strähnigen Fasern in 78 %iger Ausbeute an.

Molmasse: $M_n = 8300$ (GPC)
 $M_w = 28000$ (GPC).

Patentansprüche:

1. Ein Elektrolumineszenzmaterial, enthaltend ein oder mehrere Polymere, die Struktureinheiten der Formel (I) enthalten,



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴, Ar⁵, Ar⁶ sind gleich oder verschieden ein- und/oder mehrkernige, gegebenenfalls über eine oder mehrere, Brücken verknüpfte, und/oder kondensierte Aryl- und/oder Heteroarylgruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können, wobei von Ar¹, Ar³, Ar⁵ und Ar⁶ je zwei und von Ar² und Ar⁴ je eine Bindung ausgehen;

R¹ ist H, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls substituiert sein kann und auch Heteroatome enthalten kann, oder Ar⁷, wobei Ar⁷ unabhängig von Ar¹⁻⁶ die gleichen Bedeutungen wie Ar¹⁻⁶ hat;

n ist 0, 1 oder 2.

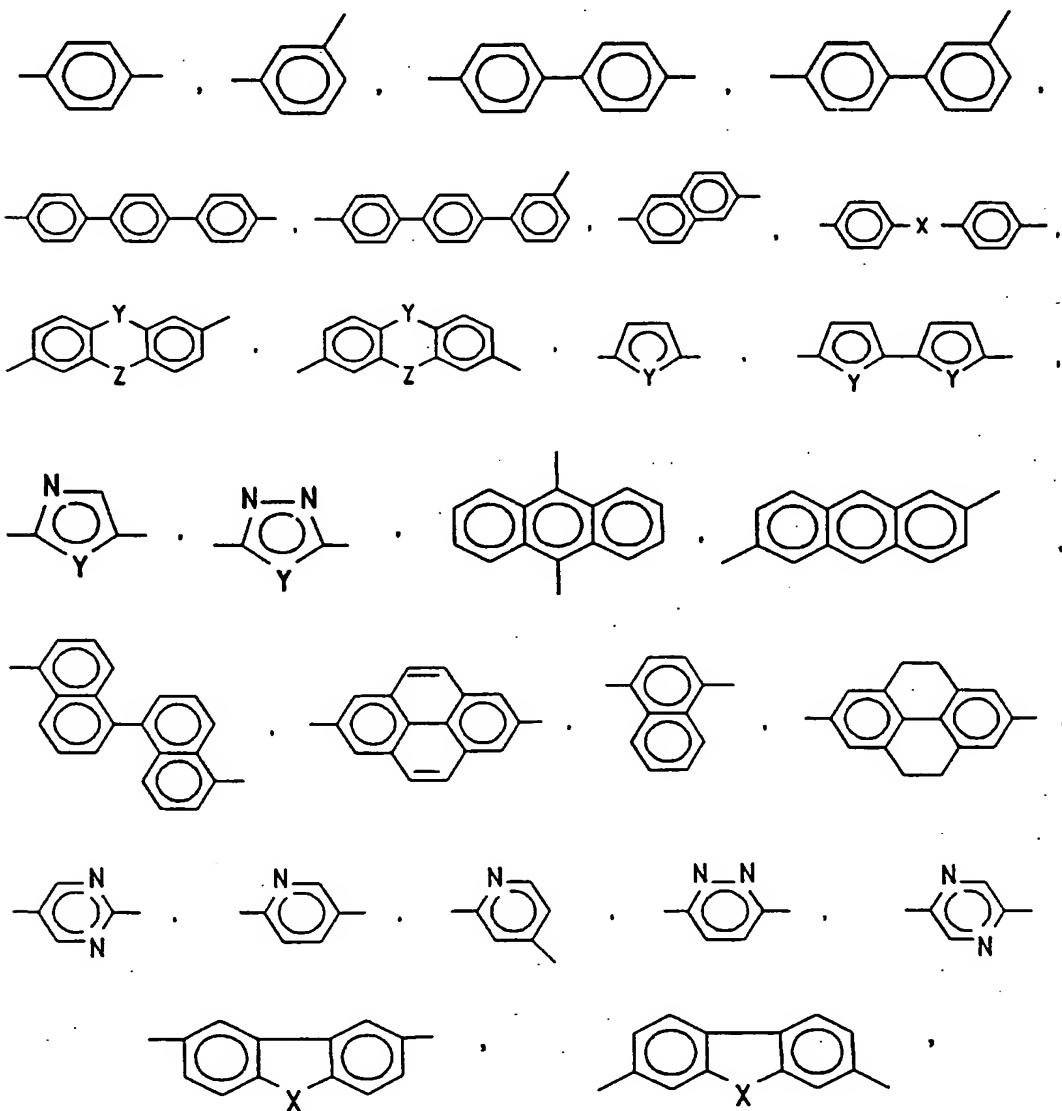
2. Elektrolumineszenzmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Polymere aus Struktureinheiten der Formel (I) bestehen.

3. Elektrolumineszenzmaterial nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Polymere, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I), 2 bis 1000 Struktureinheiten aufweisen.

4. Elektrolumineszenzmaterial nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polymer unterschiedliche Struktureinheiten der Formel (I) enthält.

5. Elektrolumineszenzmaterial nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben,

$\text{Ar}^1, \text{Ar}^3, \text{Ar}^5, \text{Ar}^6$ sind gleich oder verschieden



Ar^2 , Ar^4 haben, gleich oder verschieden von Ar^1 , Ar^3 , Ar^5 und Ar^6 , die gleichen Bedeutungen wie Ar^1 , Ar^3 , Ar^5 und Ar^6 , wobei von den beiden möglichen Bindungsstellen zum Polymer jeweils nur eine realisiert ist;

Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , Ar^5 , Ar^6 können dabei gleich oder verschieden mit einem oder mehreren Resten $\text{R}^2\text{-R}^7$ substituiert sein;

X, Z gleich oder verschieden eine Einfachbindung -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CR²R³-, -CR⁴=CR⁵- oder CHR⁶-CHR⁷-;

Y: -O-, -S-, -C(O)- oder -NR⁸-;

R¹ ist H, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Ar⁷, wobei Ar⁷ die gleichen Bedeutungen wie Ar¹ bis Ar⁶ haben kann;

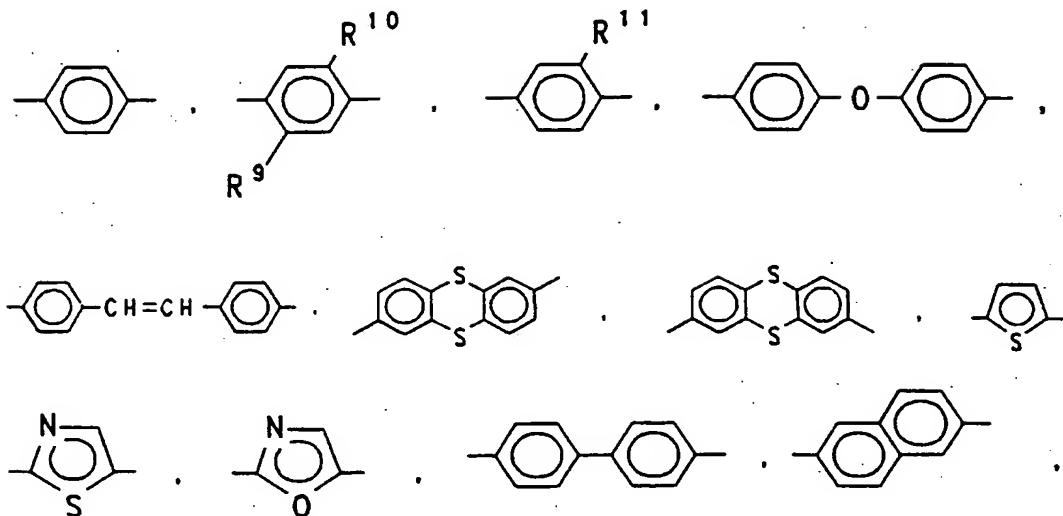
R²-R⁷ sind gleich oder verschieden H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-OC- oder -Si(CH₃)₂- ersetzt sein können, -CF₃, -Ph, -O-Ph, -S-Ph, -SO-Ph, -SO₂-Ph, F, Cl, Br, I oder -CN;

R⁸ hat, gleich oder verschieden von R¹, die gleichen Bedeutungen wie R¹;

n 0, 1 oder 2.

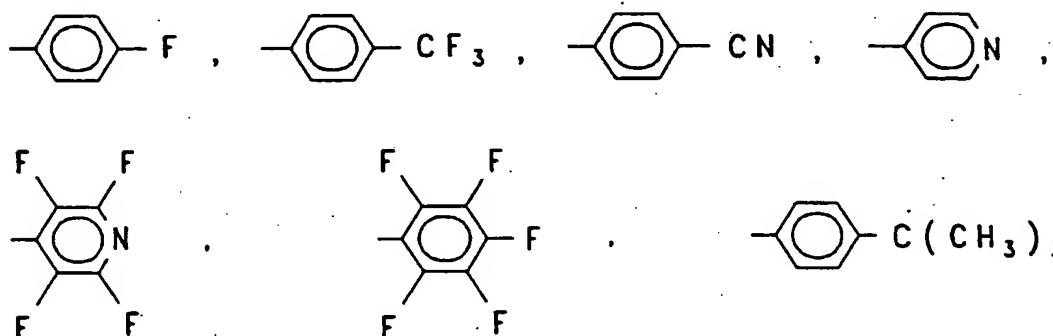
6. Elektrolumineszenzmaterial nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole und Indizes in der Formel (I) folgende Bedeutungen haben:

$\text{Ar}^1, \text{Ar}^3, \text{Ar}^5, \text{Ar}^6$ sind gleich oder verschieden



Ar^2, Ar^4 können gleich oder verschieden die gleichen Bedeutungen wie Ar^1, Ar^3 ,

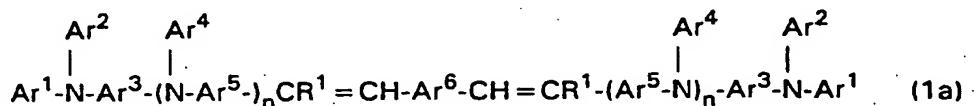
Ar^5, Ar^6 haben, wobei jedoch nur eine der beiden möglichen Bindungsstellen zum Polymer realisiert ist, oder sind



$\text{R}^9\text{-R}^{11}$ sind gleich oder verschieden F, Cl, eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen.

7. Elektrolumineszenzmaterial nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) Ar^1 und Ar^3 sowie gegebenenfalls Ar^2 und Ar^4 jeweils die gleichen Bedeutungen haben.

8. Elektrolumineszenzmaterial nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend neben einem oder mehreren Polymeren, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I), eine oder mehrere Verbindungen der Formel (Ia),



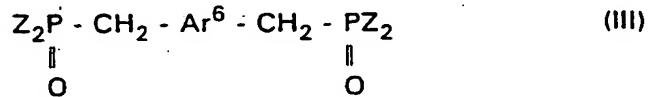
wobei die Symbole und Indizes, gleich oder verschieden von denen des Polymers enthaltend Struktureinheiten der Formel (I), die gleichen Bedeutungen wie in der Formel (I) haben.

9. Verwendung eines Polymers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Elektrolumineszenzmaterial.

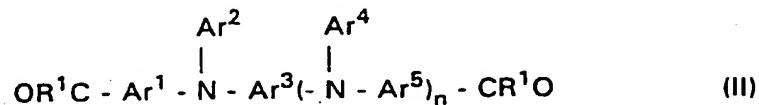
10. Verwendung eines Polymers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Lochleiter.

11. Verfahren zur Herstellung eines Elektrolumineszenzmaterials nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man

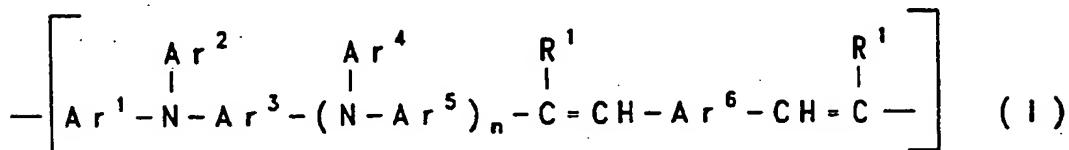
a) eine phosphororganische Verbindung der Formel (III)



mit einem Bisaldehyd oder Bisketon der Formel (II)



unter Einwirkung eines basischen Kondensationsmittels zu einem Polymer, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I), kondensiert,



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2, \text{Ar}^3, \text{Ar}^4, \text{Ar}^5, \text{Ar}^6$ sind gleich oder verschieden ein- und/oder mehrkernige, gegebenenfalls über eine oder mehrere Brücken verknüpfte, und/oder kondensierte Aryl- und/oder Heteroarylgruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können, wobei von $\text{Ar}^1, \text{Ar}^3, \text{Ar}^5$ und Ar^6 je zwei und von Ar^2 und Ar^4 je eine Bindung ausgehen;

R^1 ist H, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls substituiert sein kann und auch Heteroatome enthalten kann, oder Ar^7 , wobei Ar^7 unabhängig von Ar^{1-6} die gleichen Bedeutungen wie Ar^{1-6} hat;

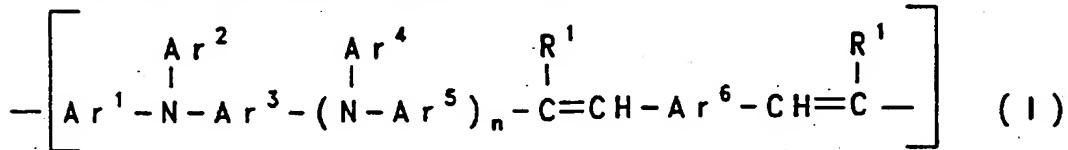
n ist 0, 1 oder 2;

und

b) das so erhaltene Polymer, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I), in Form eines Films auf ein Substrat, das gegebenenfalls auch weitere Schichten enthält, aufbringt.

12. Eine Elektrolumineszenzvorrichtung mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein Elektrolumineszenzmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 ist.

13. Polymer, enthaltend Struktureinheiten der Formel (I),



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

$\text{Ar}^1, \text{Ar}^2, \text{Ar}^3, \text{Ar}^4, \text{Ar}^5, \text{Ar}^6$ sind gleich oder verschieden ein- und/oder mehrkernige, gegebenenfalls über eine oder mehrere Brücken verknüpfte, und/oder kondensierte Aryl- und/oder Heteroarylgruppen, die gegebenenfalls substituiert sein können, wobei von $\text{Ar}^1, \text{Ar}^3, \text{Ar}^5$ und Ar^6 je zwei und von Ar^2 und Ar^4 je eine Bindung ausgehen;

R^1 ist H, ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen der gegebenenfalls substituiert sein kann und auch Heteroatome enthalten kann, oder Ar^7 , wobei Ar^7 unabhängig von Ar^{1-6} die gleichen Bedeutungen wie Ar^{1-6} hat;

n ist 0, 1 oder 2.

14. Polymer nach Anspruch 13, bestehend aus Struktureinheiten der Formel (I).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/03852

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09K11/06 H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09K H05B H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 557 534 (IDEMITSU KOSAN) 1 September 1993 see the whole document ---	1-14
A	EP,A,0 610 514 (IDEMITSU KOSAN) 17 August 1994 see the whole document ---	1-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 95, no. 002 & JP,A,07 053955 (YASUHIKO SHIROTA;OTHERS: 01), 28 February 1995, see abstract ---	1 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

4 Date of the actual completion of the international search

18 November 1996

Date of mailing of the international search report

11.12.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Drouot, M-C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/03852

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,P	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 96, no. 002 & JP,A,08 054746 (MITSUBISHI CHEM CORP), 27 February 1996, see abstract ---	1,10
A,P	PHYSICA B, DEC. 1995, ELSEVIER, NETHERLANDS, vol. 216, no. 1-2, ISSN 0921-4526, pages 43-52, XP002018079 HEUN S ET AL: "Hole transport in triarylamine doped polymers" ---	1,10
A	CHEMICAL PHYSICS, 1 JAN. 1995, NETHERLANDS, vol. 190, no. 1, ISSN 0301-0104, pages 31-41, XP002018080 VAN DER AUWERAER M ET AL: "An assessment of the role of polaron formation to hole transport in a triarylamine doped polymer" ---	1,10
A,P	MACROMOLECULES (1996), 29(7), 2359-64 CODEN: MAMOBX; ISSN: 0024-9297, 1996, XP002018726 KOLB, ERIC S. ET AL: "A New Polymeric Triarylamine and Its Use as a Charge Transport Layer for Polymeric LEDs" -----	1-4,9,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 96/03852

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-557534	01-09-93	JP-A-	5247458	24-09-93
		WO-A-	9306189	01-04-93
		US-A-	5389444	14-02-95
		JP-A-	5135878	01-06-93
EP-A-610514	17-08-94	US-A-	5536949	16-07-96
		WO-A-	9406157	17-03-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03852

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C09K11/06 H05B33/14		
<p>Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK</p>		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE <p>Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C09K H05B H01B</p>		
<p>Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen</p>		
<p>Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)</p>		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 557 534 (IDEMITSU KOSAN) 1.September 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-14
A	EP,A,0 610 514 (IDEMITSU KOSAN) 17.August 1994 siehe das ganze Dokument ---	1-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 95, no. 002 & JP,A,07 053955 (YASUHIKO SHIROTA;OTHERS: 01), 28.Februar 1995, siehe Zusammenfassung ---	1
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <ul style="list-style-type: none"> *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Nutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 		
4 Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 18.November 1996		Anmeldedatum des internationalen Recherchenberichts 11.12.96
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Drouot, M-C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/03852

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A,P	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 96, no. 002 & JP,A,08 054746 (MITSUBISHI CHEM CORP), 27.Februar 1996, siehe Zusammenfassung ---	1,10
A,P	PHYSICA B, DEC. 1995, ELSEVIER, NETHERLANDS, Bd. 216, Nr. 1-2, ISSN 0921-4526, Seiten 43-52, XP002018079 HEUN S ET AL: "Hole transport in triarylamine doped polymers" ---	1,10
A	CHEMICAL PHYSICS, 1 JAN. 1995, NETHERLANDS, Bd. 190, Nr. 1, ISSN 0301-0104, Seiten 31-41, XP002018080 VAN DER AUWERAER M ET AL: "An assessment of the role of polaron formation to hole transport in a triarylamine doped polymer" ---	1,10
A,P	MACROMOLECULES (1996), 29(7), 2359-64 CODEN: MAMOBX;ISSN: 0024-9297, 1996, XP002018726 KOLB, ERIC S. ET AL: "A New Polymeric Triarylamine and Its Use as a Charge Transport Layer for Polymeric LEDs" -----	1-4,9,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. Jonales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03852

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-557534	01-09-93	JP-A-	5247458	24-09-93
		WO-A-	9306189	01-04-93
		US-A-	5389444	14-02-95
		JP-A-	5135878	01-06-93
EP-A-610514	17-08-94	US-A-	5536949	16-07-96
		WO-A-	9406157	17-03-94